- (19) Japanese Patent Office (JP)
- (12) Unexamined Patent Publication (A)
- (11) Unexamined Patent Publication No.: JP-A-2000-43175
- (43) Date of Publication: February 15, 2000
- (21) Application No.: 10-228731
- (22) Date of Application: July 29, 1999
- (71) Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.
- (72) Inventors: Yoshio Sakakibara and Tohru Harada
- (54) Title of the Invention:

Anti-reflection film and plasma display panel

[Claim 1] An anti-reflection film, which comprises a transparent substrate, and a dye-containing layer and a low refractive index layer having a refractive index lower than a refractive index of the transparent substrate which are provided as coated layers on one surface of the transparent substrate in this order, wherein the dye-containing layer contains a visible light-absorbing dye represented by the following formula (1), (2), (4), (5) or (6):

$$Z^{1}$$
 $\mathbb{R}^{1}$ 
 $\mathbb$ 

wherein each of  $Z^1$  and  $Z^2$ , which are independent of each other, is a non-metal atom group forming a nitrogen-containing heterocyclic ring; each of  $R^1$  and  $R^2$ , which are independent of each other, is an alkyl group, an alkenyl

group or an aralkyl group;  $L^1$  is a methine chain made of an odd number of methines; each of a, b and c, which are independent of one another, is 0 or 1; and  $X^1$  is an anion;

$$Ar^1$$
  $2\oplus$   $Ar^2$  Formula (2)

wherein each of  $Ar^1$  and  $Ar^2$ , which are independent of each other, is an aryl group, an aromatic heterocyclic group, or a group represented by the following formula (3):

wherein  $Z^3$  is a non-metal atom group forming a nitrogen-containing heterocyclic ring;  $R^3$  is an alkyl group, an alkenyl group or an aralkyl group; and d is 0 or 1;

wherein each of  $Y^1$  and  $Y^2$ , which are independent of each other, is a non-metal atom group forming an alicyclic ring or a heterocyclic ring; and  $L^2$  is a methine chain made of an odd number of methines;

wherein Y<sup>3</sup> is a non-metal atom group forming an alicyclic ring or a heterocyclic ring; each of R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup>, which are independent of each other, is an alkyl group; and R<sup>6</sup> is a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a halogen atom, an alkoxycarbonyl group, cyano, nitro, amino, an amide group, an acyloxy group, sulfo or carboxyl;

wherein each of R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup>, which are independent of each other, is a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl group or an aryl group; R<sup>9</sup> is an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, an amide group, an alkoxycarbony group, cyano, a sulfonamide group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a ureido group, an alkoxycarbonylamino group or hydroxyl; n is 1, 2, 3 or 4; R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> may be bonded to each other or bonded to adjoining R<sup>9</sup>, to form a heterocyclic ring; R<sup>10</sup> is a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, cyano, an amide group, an alkoxycarbonylamino group, a sulfonamide group, a ureido

group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkoxycarbonyl group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a sufonyl group, an acyl group, amino, an alkylamino group or an arylamino group; each of Za, Zb and Zc, which are independent of one another, is  $-C(R^{11}) = \text{ or } -N=$ ; and  $R^{11}$  is a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryloxy group, amino, an alkylamino group, an arylamino group or an alkoxycarbonyl group.

[Claim 2] An anti-reflection film, which comprises a transparent substrate, a dye-containing layer which is formed as a coated layer on one surface of the transparent substrate, and a low refractive index layer having a refractive index lower than a refractive index of the transparent substrate, formed as a coated layer on another surface of the transparent substrate, wherein the dye-containing layer contains a visible light-absorbing dye represented by the following formula (1), (2), (4), (5) or (6):

$$Z^{1}$$
 $E^{1}$ 
 $E^{1}$ 
 $E^{2}$ 
 $E^{2$ 

wherein each of  $Z^1$  and  $Z^2$ , which are independent of each other, is a non-metal atom group forming a nitrogen-containing heterocyclic ring; each of  $R^1$  and  $R^2$ , which are

independent of each other, is an alkyl group, an alkenyl group or an aralkyl group;  $L^1$  is a methine chain made of an odd number of methines; each of a, b and c, which are independent of one another, is 0 or 1; and  $X^1$  is an anion;

$$Ar^1$$
  $2\oplus$   $Ar^2$  Formula (2)

wherein each of  $Ar^1$  and  $Ar^2$ , which are independent of each other, is an aryl group, an aromatic heterocyclic group, or a group represented by the following formula (3):

wherein  $Z^3$  is a non-metal atom group forming a nitrogen-containing heterocyclic ring;  $R^3$  is an alkyl group, an alkenyl group or an aralkyl group; and d is 0 or 1;

wherein each of  $Y^1$  and  $Y^2$ , which are independent of each other, is a non-metal atom group forming an alicyclic ring or a heterocyclic ring; and  $L^2$  is a methine chain made of an odd number of methines;

$$R^{5}$$
 Formula (5)

wherein Y<sup>2</sup> is a non-metal atom group forming an alicyclic ring or a heterocyclic ring; each of R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup>, which are independent of each other, is an alkyl group; and R<sup>6</sup> is a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a halogen atom, an alkoxycarbonyl group, cyano, nitro, amino, an amide group, an acyloxy group, sulfo or carboxyl;

wherein each of R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup>, which are independent of each other, is a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl group or an aryl group; R<sup>9</sup> is an alkyl group, an alkoxy group, a halogen atom, an amide group, an alkoxycarbony group, cyano, a sulfonamide group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a ureido group, an alkoxycarbonylamino group or hydroxyl; n is 1, 2, 3 or 4; R<sup>7</sup> and R<sup>8</sup> may be bonded to each other or bonded to adjoining R<sup>9</sup>, to form a heterocyclic ring; R<sup>10</sup> is a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, cyano, an amide group, an alkoxycarbonylamino group, a sulfonamide group, a ureido

group, an alkylthio group, an arylthio group, an alkoxycarbonyl group, a carbamoyl group, a sulfamoyl group, a sufonyl group, an acyl group, amino, an alkylamino group or an arylamino group; each of Za, Zb and Zc, which are independent of one another, is  $-C(R^{11}) = \text{ or } -N =$ ; and  $R^{11}$  is a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aralkyl group, an aryl group, an alkoxy group, an aryloxy group, amino, an alkylamino group, an arylamino group or an alkoxycarbonyl group.

[Claim 3] The anti-reflection film as defined in Claim 1 or 2, wherein the visible light-absorbing dye has a maximum absorption wavelength in a wavelength region of from 470 to 510 nm, a wavelength region of from 540 to 600 nm or a wavelength region of from 640 to 730 nm.

[Claim 4] The anti-reflection film as defined in Claim 1 or 2, wherein the dye-containing layer further contains an infrared-ray absorbing dye represented by the following formula (7), (8), (9), (10) or (11):

$$\begin{pmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P^{14} \\ P^{15} \end{pmatrix}$$

Formula (7)

wherein each of  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  and  $R^{15}$ , which are independent of one another, is an alkyl group; and  $X^2$  is an anion;

Formula (8)

wherein each of  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  and  $R^{15}$ , which are independent of one another, is an alkyl group; and  $X^2$  is an anion;

wherein each of  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  and  $R^{21}$ , which are independent of one another, is an alkyl group; and  $X^3$  is an anion;

wherein each of  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  and  $R^{21}$ , which are independent of one another, is an alkyl group; and  $X^3$  is an anion;

Formula (11)

wherein each of R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup>, R<sup>32</sup> and R<sup>33</sup>, which are independent of one another, is a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group or an acyl group, or adjoining two of them may be bonded to each other to form a 5- or 6-membered ring; each of R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> and R<sup>36</sup>, which are independent of one another, is a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group, an aryloxy group, a halogen atom, an alkoxycarbonyl group, cyano, nitro, amino, an amide group, an acyloxy group, sulfo or carboxyl; l is an integer of from 1 to 6; and m is an integer of from 1 to 3.

[Claim 5] The anti-reflection film as defined in Claim 1, wherein a high refractive index layer having a refractive index higher than a refractive index of the transparent substrate, is provided as a coated layer between the dyecontaining layer and the low refractive index layer.

[Claim 6] The anti-reflection film as defined in Claim 2,

wherein a high refractive index layer having a refractive index higher than a refractive index of the transparent substrate, is provided as a coated layer between the transparent substrate and the low refractive index layer.

[Claim 7] An anti-reflection film, which comprises a transparent substrate, and a dye-containing layer and a low refractive index layer having a refractive index lower than a refractive index of the transparent substrate which are provided as coated layers on one surface of the transparent substrate in this order, wherein the dye-containing layer contains a visible light-absorbing dye having a maximum absorption wavelength in a wavelength region of from 470 to 510 nm, a wavelength region of from 540 to 600 nm or a wavelength region of from 640 to 730 nm.

[Claim 8] An anti-reflection film, which comprises a transparent substrate, a dye-containing layer which is formed as a coated layer on one surface of the transparent substrate, and a low refractive index layer having a refractive index lower than a refractive index of the transparent substrate, formed as a coated layer on another surface of the transparent substrate, wherein the dye-containing layer contains a visible light-absorbing dye having a maximum absorption wavelength in a wavelength region of from 470 to 510 nm, a wavelength region of from 540 to 600 nm or a wavelength region of from 640 to 730 nm.

[Claim 9] A plasma display, which comprises the antireflection film as defined in any one of Claims 1 to 8 as an anti-reflection filter, on a surface side of the display.

(Translation of paragraph [0039])

[0039] In the formula (2), each of  $Ar^1$  and  $Ar^2$ , which are independent of each other, is an aryl group, an aromatic heterocyclic group, or a group represented by the formula (3). The aryl group may include, for example, phenyl and naphthyl. The aryl group may have a substituent. In the case of phenyl, it is preferred that the substituent bonds to the phenyl at the ortho- or para-position. The substituent may include, for example, an alkyl group (e.g. methyl, ethyl or propyl), an alkoxy group (e.g. methoxy or ethoxy), an aryloxy group (e.g. phenoxy or p-chlorophenoxy), a halogen atom (e.g. Cl, Br or F), an alkoxycarbonyl group (e.g. ethoxycarbonyl), cyano, nitro, amino, an alkylamino group, an arylamino group, an amide group (e.g. acetamide or propionamide), an acyloxy group (e.g.acetoxy or butyryloxy), hydroxyl, a heterocyclic group (e.g. morpholino, pyrrolidino, piperidino or piperadino), sulfo and carboxyl. Sulfo and carboxyl may be in a salt form. The aromatic heterocyclic group may generally have an unsaturated heterocyclic ring. The unsaturated heterocyclic ring may include, for example, a pyrrole ring, an indole ring, a thiophene ring, a thiazole ring and a selenazole ring. The aromatic heterocyclic group may have

a substituent. The substituent may include, for example, an alkyl group (e.g. methyl, ethyl or propyl), an alkoxy group (e.g. methoxy or ethoxy), an aryloxy group (e.g. phenoxy or p-chlorophenoxy), a halogen atom (e.g. Cl, Br or F), an alkoxycarbonyl group (e.g. ethoxycarbonyl), cyano, nitro, amino, an alkylamino group, an arylamino group, an amide group (e.g. acetamide or propionamide), an acyloxy group (e.g.acetoxy or butyryloxy, a heterocyclic group (e.g. morpholino, pyrrolidino, piperidino or piperadino), sulfo and carboxyl. Sulfo and carboxyl may be in a salt form.

<sup>(</sup>Specific examples of the squarylium compound represented by the formula (2) are described in paragraphs [0068] to [0070].)

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-43175 (P2000-43175A)

(43)公開日 平成12年2月15日(2000.2.15)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ		テーマコート*(参考)
B 3 2 B	7/02	103	B 3 2 B 7/02	103	)
G 0 2 B	1/11		G 0 2 B 5/22		•
	1/10		G09F 9/00	318A	
	5/22		H 0 1 J 11/02	E	
G09F	9/00	318	G 0 2 B 1/10	A	
			審査請求 未請求 請求項の数9	FD (全 31 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-228731

(22)出願日

平成10年7月29日(1998.7.29)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 榊原 義夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72)発明者 原田 徹

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

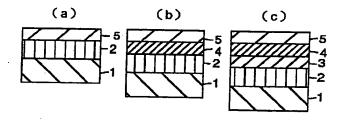
弁理士 柳川 泰男

# (54) 【発明の名称】 反射防止フイルムおよびプラズマディスプレイパネル

### (57)【要約】

【課題】 ディスプレイのコントラストを有効に改善できる反射防止フイルムを提供する。

【解決手段】 透明支持体と塗布層として設けられている低屈折率層との間、または透明支持体の低屈折率層が設けられている面とは反対側の面の上に、470乃至510nmの波長領域、540乃至600nmの波長領域または640乃至730nmの波長領域に最大吸収波長を有する可視光吸収染料を含む染料含有層を塗布層として設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体の一方の面の上に、染料含有層および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率層とがこの順序で塗布層として設けられてお式(1)

Z1 Z2 R1-N=(CH-CH)<sub>a</sub>=C-L1=C-(CH=CH)<sub>b</sub>-N-R

10

【化6】

式中、 $Z^1$ および $Z^1$ は、それぞれ独立に、含窒素複素環を形成する非金属原子群であり; $R^1$ および $R^1$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり; $L^1$ は、奇数個のメチンからなるメチン鎖であり;a、bおよびcは、それぞれ独立に、Oまたは1であり;そして、 $X^1$ は、アニオンである。【化2】

±(2) Ar¹—(2⊕)—Ar²

式中、 $Ar^1$ および $Ar^2$ は、それぞれ独立に、rリール基、芳香族複素環基または式(3)で表される基であ 20 る。

【化3】

式(3) H3—N—(CH=CH)<sub>d</sub>—C=CH—

式中、Z'は、含窒素複素環を形成する非金属原子群であり; R'は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり; そして、dは、0または1である。 【化4】

式中、Y'およびY'は、それぞれ独立に、脂肪族環または複素環を形成する非金属原子群であり;そして、L'は、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。 【化5】 り、そして染料含有層が、下記式 (1) 、 (2) 、 (4) 、 (5) または (6) で表される可視光吸収染料 を含む反射防止フイルム。 【化1】

式(5)

式中、Y'は、脂肪族環または複素環を形成する非金属原子群であり; R' およびR'は、それぞれ独立に、アルキル基であり; そして、R'は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基、アシルオキシ基、スルホまたはカルボキシルである。

式(6)
R10
N
N
Zc
Za:Zb

式中、R'およびR'は、それぞれ独立に、水素原子、 アルキル基、アラルキル基またはアリール基であり;R 。は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミ ド基、アルコキシカルボニル基、シアノ、スルホンアミ 30 ド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド 基、アルコキシカルボニルアミノ基またはヒドロキシル であり;nは1、2、3または4であり;R'およびR <sup>®</sup>は、互いに結合して、あるいは隣接するR<sup>®</sup>と結合し て複素環を形成してもよく; R"は、水素原子、ハロゲ ン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ 基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、シ アノ、アミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スル ホンアミド基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリール チオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ス 40 ルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ、ア ルキルアミノ基またはアリールアミノ基であり; Za、 **ZbおよびZcは、それぞれ独立に、一C(R")=ま** たは一N=であり;そして、R"は、水素原子、アルキ ル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、

アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ、アルキルア ミノ基、アリールアミノ基またはアルコキシカルボニル 基である。

【請求項2】 透明支持体の一方の面の上に、染料含有層塗布層として設けられており、他方の面の上に、透明式(1)

支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率層が 塗布層として設けられており、そして染料含有層が、下 記式(1)、(2)、(4)、(5)または(6)で表 される可視光吸収染料を含む反射防止フイルム。 【化7】

$$Z^{1}$$
 $R^{1}$ 
 $N=(CH-CH)_{a}=C-L^{1}=C-(CH=CH)_{b}-N-P^{2}$ 
 $(X^{1})_{c}$ 

式中、 $2^1$ および $2^1$ は、それぞれ独立に、含窒素複素 環を形成する非金属原子群であり; $R^1$ および $R^1$ は、 それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基またはアラ ルキル基であり; $L^1$ は、奇数個のメチンからなるメチ ン鎖であり;a、bおよびcは、それぞれ独立に、0ま 10 たは1であり;そして、 $X^1$ は、アニオンである。

【化8】

・式中、Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、アリール基、芳香族複素環基または式(3)で表される基である。

【化9】

式中、2°は、含窒素複素環を形成する非金属原子群であり; R°は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり; そして、dは、0または1である。 【化10】

式中、Y'およびY'は、それぞれ独立に、脂肪族環または複素環を形成する非金属原子群であり;そして、L'は、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。

【化11】

式中、Y'は、脂肪族環または複素環を形成する非金属原子群であり; R' およびR'は、それぞれ独立に、アルキル基であり; そして、R'は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基、アシルオキシ基、スルホまたはカルボキシルである。

【化12】

式中、R'およびR'は、それぞれ独立に、水素原子、 アルキル基、アラルキル基またはアリール基であり; R 。は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミ 30 ド基、アルコキシカルボニル基、シアノ、スルホンアミ ド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレイド 基、アルコキシカルボニルアミノ基またはヒドロキシル であり;nは1、2、3または4であり; R'およびR <sup>®</sup>は、互いに結合して、あるいは隣接するR<sup>®</sup>と結合し て複素環を形成してもよく; R"は、水素原子、ハロゲ ン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ 基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、シ アノ、アミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スル ホンアミド基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリール 40 チオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ス ルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アミノ、ア ルキルアミノ基またはアリールアミノ基であり;Za、 Z b および Z c は、それぞれ独立に、一C (R") =ま たは-N=であり;そして、R"は、水素原子、アルキ

ル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、 アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ、アルキルア ミノ基、アリールアミノ基またはアルコキシカルボニル 基である。

【請求項3】 上記可視光吸収染料が、470乃至51 Onmの波長領域、540乃至600nmの波長領域ま たは640乃至730nmの波長領域に最大吸収波長を 有する請求項1または請求項2に記載の反射防止フイル ム。

【請求項4】 上記染料含有層が、さらに下記式 (7)、(8)、(9)、(10)または(11)で表 される赤外光吸収染料を含む請求項1または請求項2に 記載の反射防止フイルム。

【化13】

式中、R"、R"、R"およびR"は、それぞれ独立 に、アルキル基であり;そしてX'は、アニオンであ

る。 【化14】

式中、R"、R"、R"およびR"は、それぞれ独立 に、アルキル基であり;そしてX'は、アニオンであ る。

【化15】

式中、R"、R"、R"、R"、R"なよびR"は、そ れぞれ独立に、アルキル基であり;そして、X'は、ア 10 ニオンである。 【化16】

式(10)

式中、R"、R"、R"、R"、R"およびR"は、そ れぞれ独立に、アルキル基であり:そして、X'は、ア ニオンである。

【化17】

20

29、 R30、 R31、 R32および R33は、それぞれ独立に、 水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール 基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基または アシル基であるか、あるいは隣接する二つが結合して5 30 オキシ基、スルホまたはカルボキシルであり;1は、1

員環または6員環を形成し; R3、R5およびR5は、 それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ 基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカル ボニル基、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基、アシル

-

7

乃至6の整数であり;そして、mは、1乃至3の整数である。

【請求項5】 上記染料含有層と低屈折率層との間に、透明支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層が塗布層として設けられている請求項1に記載の反射防止フイルム。

【請求項6】 上記透明支持体と低屈折率層との間に、透明支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層が塗布層として設けられている請求項2に記載の反射防止フイルム。

【請求項7】 透明支持体の一方の面の上に、染料含有層および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率層とがこの順序で塗布層として設けられており、そして染料含有層が、470乃至510nmの波長領域、540乃至600nmの波長領域または640乃至730nmの波長領域に最大吸収波長を有する可視光吸収染料を含む反射防止フイルム。

【請求項8】 透明支持体の一方の面の上に、染料含有層塗布層として設けられており、他方の面の上に、透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率層が 20塗布層として設けられており、そして染料含有層が、470乃至510nmの波長領域、540乃至600nmの波長領域または640乃至730nmの波長領域に最大吸収波長を有する可視光吸収染料を含む反射防止フイルム。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか一項に記載の 反射防止フイルムを反射防止フィルターとして、ディス プレイ表面側に設けたプラズマディスプレイパネル。

#### 【発明の詳細な説明】

### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、透明支持体、染料含有層および低屈折率層を有する反射防止フイルムに関する。また、本発明は、プラズマディスプレイパネル、CRT、蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ、液晶ディスプレイのような表示装置のディスプレイ表面に、反射防止フィルターとして取り付けるための反射防止フイルムにも関する。 さらに本発明は、反射防止フィルターをディスプレイ表面側に設けたプラズマディスプレイパネルにも関する。

#### [0002]

【従来の技術】プラズマディスプレイパネル、CRT、 蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ、液晶ディスプレ イのような表示装置には、ディスプレイ表面での外部光 の写り込みにより表示コントラストが低下する問題があ る。対策としては、微細な凹凸を有する防眩膜や高屈折 率材料と低屈折率材料とを組み合わせた多層構造の反射 防止層をディスプレイ表面に形成することが行われてい る。プラズマディスプレイパネル、CRT、蛍光表示 管、電界放射型ディスプレイのような蛍光体を用いる表 一次をしたが光体に無るなりを関係は、Math て、蛍光体を発光させ、蛍光面を透過あるいは反射した 光により表示を行う。蛍光体は一般に白色で反射率が高いため、蛍光面での外部光の反射が多い。そのため、外部光の写り込みによる表示コントラストの低下問題は、蛍光体を用いる表示装置において、特に深刻である。蛍光体の方の改良によって、蛍光面での反射を防止することは技術的に難しい。上記の防眩膜や多層構造の反射防止層による対策は、蛍光体を用いる表示装置では、さらである場合が多い。蛍光体を用いる表示装置では、さらに別の対策として反射光を吸収するために、ニュートラルグレーのフィルターをディスプレイ前面に設置することが行われることがある。ニュートラルグレーのフィルターは、NDフィルターとも呼ばれ、その透過率は一般に40万至80%である。

【0003】蛍光体発光型の表示装置でカラー表示を行 う場合、赤、青、緑の三原色蛍光体の発光を用いる。プ ラズマディスプレイパネルや蛍光表示管では、視感度の 最も良い緑色の輝度が強いため、表示画面が緑がかる傾 向がある。表示色の色バランスを補正するために、緑色 の発光の輝度を抑える色調整フィルターをディスプレイ 前面に設置することが行われている。以上のように、表 示装置では、表示のコントラストを改善したり表示品位 を向上させる目的で、色調整フィルター、ニュートラル グレーのフィルターあるいは防眩処理または反射防止処 理を施したフィルターを、ディスプレイ前面に設置して いる (通常は貼り付ける)。複数のフィルターを使用す る場合は、ディスプレイ表面側に色調整フィルターまた はニュートラルグレーのフィルターを設置し、その外側 に防眩処理または反射防止処理を施したフィルターを設 置する。このようなフィルターとしては、特開昭61-188501号、特開平10-26704号の各公報 に、透明支持体、染料含有層、反射防止層の順序の層構 成を有する透明プラスチックフィルターが開示されてい る。反射防止層は、真空蒸着により形成する。特開平9 -306366号公報には、反射防止層、染料含有層、 紫外線カット層およびEMI層を有するプラズマディス プレイパネル容フィルターが開示されている。反射防止 層は、フッ素樹脂の塗布により形成する。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ディスプレイパネルの色調整が可能な反射防止フイルムを提供することである。また、本発明の目的は、表示色の色バランスが補正され、反射も防止されているプラズマディスプレイパネルを提供することでもある。

#### [0005]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は下記 [1]から[8]の反射防止フイルムおよび下記[9] のプラズマディスプレイパネルにより達成された。

管、電界放射型ディスプレイのような蛍光体を用いる表 [1]透明支持体の一方の面の上に、染料含有層および 示装置では、塗布した蛍光体に電子線や紫外線を照射し 50 透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率

層とがこの順序で塗布層として設けられており、そして 染料含有層が、下記式 (1)、(2)、(4)、(5)または (6) で表される可視光吸収染料を含む反射防止 式(1)

フイルム。 【0006】 【化18】

10

20

【0007】式中、 $Z^1$ および $Z^1$ は、それぞれ独立に、含窒素複素環を形成する非金属原子群であり; $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり; $L^1$ は、奇数個のメチンからなるメチン鎖であり;a、bおよびcは、それぞれ独立に、0または1であり;そして、 $X^1$ は、Yニオンである。

【0008】 【化19】

【0009】式中、 $Ar^1$ および $Ar^2$ は、それぞれ独立に、アリール基、芳香族複素環基または式(3)で表される基である。

[0010]

【化20】

【0011】式中、Z'は、含窒素複素環を形成する非金属原子群であり; R'は、アルキル基、アルケニル基またはアラルキル基であり; そして、dは、0または1である。

[0012]

【化21】

【0013】式中、Y'およびY'は、それぞれ独立に、脂肪族環または複素環を形成する非金属原子群であり;そして、L'は、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。

[0014]

【化22】

10

【0015】式中、Y'は、脂肪族環または複素環を形成する非金属原子群であり; R' およびR'は、それぞれ独立に、アルキル基であり; そして、R'は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基、アシルオキシ基、スルホまたはカルボキシルである。

【0016】 【化23】

式(6)

【0017】式中、R'およびR"は、それぞれ独立 に、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリー ル基であり; R°は、アルキル基、アルコキシ基、ハロ 30 ゲン原子、アミド基、アルコキシカルボニル基、シア ノ、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイ ル基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基また はヒドロキシルであり;nは1、2、3または4であ り; R'およびR\*は、互いに結合して、あるいは隣接 するR°と結合して複素環を形成してもよく;R°は、 水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル 基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ア ラルキル基、シアノ、アミド基、アルコキシカルボニル アミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アルキルチ 40 オ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カル バモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル 基、アミノ、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基 であり;2a、2bおよび2cは、それぞれ独立に、一 C(R")=または-N=であり;そして、R"は、水

素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル 基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ア ミノ、アルキルアミノ基、アリールアミノ基またはアル コキシカルボニル基である。

【0018】[2]透明支持体の一方の面の上に、染料 含有層塗布層として設けられており、他方の面の上に、 透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率 層が塗布層として設けられており、そして染料含有層 が、上記式(1)、(2)、(4)、(5) または

(6) で表される可視光吸収染料を含む反射防止フイル 10 ム。

[3] 上記可視光吸収染料が、470乃至510nmの 波長領域、540乃至600 n mの波長領域または64 0乃至730nmの波長領域に最大吸収波長を有する

[1] または[2] に記載の反射防止フイルム。

[4] 上記染料含有層が、さらに下記式 (7) 、

(8)、(9)、(10)または(11)で表される赤 外光吸収染料を含む[1]または[2]に記載の反射防 止フイルム。

[0019]

【化24】

$$\begin{array}{c} \overrightarrow{x}(7) \\ \begin{pmatrix} \mathbf{R}^{12} \\ \mathbf{R}^{13} \end{pmatrix} & \stackrel{\oplus}{} & \stackrel{\bigoplus}{} & \stackrel{\bigoplus}{} & \stackrel{\mathbf{R}^{14}}{} \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ &$$

【0020】式中、R"、R"、R"およびR"は、そ れぞれ独立に、アルキル基であり;そしてX'は、アニ オンである。

[0021] 【化25】

20

【0022】式中、R"、R"、R"およびR"は、そ れぞれ独立に、アルキル基であり;そしてX'は、アニ オンである。

[0023]

【化26】

【0024】式中、R<sup>15</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>およ びR"は、それぞれ独立に、アルキル基であり;そし て、X'は、アニオンである。

[0025] 【化27】

式(10)

**Å**19

【0026】式中、R<sup>15</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>およ びR"は、それぞれ独立に、アルキル基であり:そし て、X<sup>3</sup>は、アニオンである。

R21

30 [0027] 【化28】

式(10)

[5] 上記染料含有層と低屈折率層との間に、透明支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層が塗布層として設けられている[1]に記載の反射防止フイルム。

[6] 上記透明支持体と低屈折率層との間に、透明支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層が塗布層として設けられている[2]に記載の反射防止フイルム。

【0029】[7]透明支持体の一方の面の上に、染料含有層および透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率層とがこの順序で塗布層として設けられており、そして染料含有層が、470乃至510nmの波長領域、540乃至600nmの波長領域または640乃至730nmの波長領域に最大吸収波長を有する可視光吸収染料を含む反射防止フイルム。

[8]透明支持体の一方の面の上に、染料含有層塗布層として設けられており、他方の面の上に、透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する低屈折率層が塗布層として設けられており、そして染料含有層が、470乃至510nmの波長領域、540乃至600nmの波長領域または640乃至730nmの波長領域に最大吸収波

式(1)

長を有する可視光吸収染料を含む反射防止フイルム。 [9] 上記 [1] 乃至 [8] のいずれか一つに記載の反射防止フイルムを反射防止フィルターとして、ディスプレイ表面側に設けたプラズマディスプレイパネル。

14

[0030]

【発明の実施の形態】本発明に使用する可視光吸収染料 は、反射防止フイルムを使用する予定の発光体ディスプ レイの発光スペクトルピークの間の波長領域に最大吸収 波長を有することが好ましい。発光スペクトルピーク 10 は、発光体ディスプレイの種類によって異なるが、一般 には、青、緑および赤の三原色である。 具体的には、4 70乃至510nmの波長領域 (青と緑の間) 、540 乃至600nmの波長領域(緑と赤の間)または640 乃至730 n mの波長領域 (赤よりも長波長の可視光) に最大吸収波長を有する可視光吸収染料を用いることが 好ましい。480乃至510nmの波長領域、560乃 至600mmの波長領域または660乃至730mmの 波長領域に最大吸収波長を有する可視光吸収染料を用い ることがさらに好ましい。上記波長領域に最大吸収波長 20 を有する染料は、一種類でもよいし、二種類以上の染料 を混合して用いてもよい。染料の吸収スペクトルピーク は、シャープであることが好ましい。具体的には、半幅 値(溶液中の染料の最大吸収波長の吸光度の半分の吸光 度を示す波長領域の幅)は、10乃至100nmである ことが好ましく、20乃至70nmであることがさらに 好ましく、20乃至50nmであることが最も好まし

【0031】本発明に好ましく用いられる可視光吸収染料を、下記式(1)、(2)、(4)、(5)および(6)で表す。

[0032]

[化29]

 $Z^{1}$   $R^{1}$   $N=(CH-CH)_{a}=C-L^{1}=C-(CH=CH)_{b}-N-R^{2}$   $(X^{1})_{c}$ 

【0033】式 (1) において、Z'およびZ'は、それぞれ独立に、含窒素複素環を形成する非金属原子群である。含窒素複素環は、5員環または6員環であること

が好ましい。6員環より5員環の方がさらに好ましい。 含窒素複素環には、芳香族環、脂肪族環または他の複素 環が縮合していてもよい。含窒素複素環およびその縮環



の例には、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベン ゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、チアゾール 環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、インド レニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベ ンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン 環、ピリジン環、ピロロピリジン環、フロピロール環、 インドリジン環、イミダゾキノキサリン環およびキノキ サリン環が含まれる。5員の含窒素複素環にベンゼン環 またはナフタレン環が縮合している環が特に好ましい。 有していてもよい。置換基の例には、アルキル基 (例、 メチル、エチル、プロピル)、アルコキシ基 (例、メト キシ、エトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキ シ、p - クロロフェノキシ)、ハロゲン原子 (C I 、B r、F)、アルコキシカルボニル基 (例、エトキシカル ボニル)、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基 (例、ア セトアミド、プロピオンアミド)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、ブチリルオキシ)、スルホおよびカ

ルボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシルは、

塩の状態であってもよい。

【0034】式 (1) において、R'およびR'は、そ れぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基またはアラル キル基である。アルキル基が特に好ましい。アルキル基 の炭素原子数は、1乃至18であることが好ましい。ア ルキル基は分岐を有していてもよい。アルキル基の例に は、メチル、エチル、プロピルおよびブチルが含まれ る。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基 の例には、ハロゲン原子(C l 、Br 、F)、アルコキ シカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカ ルボニル)、ヒドロキシル、アシルオキシ基 (例、アセ トキシ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ベンゾ イルオキシ)、スルホおよびカルボキシルが含まれる。 スルホおよびカルボキシルは、塩の状態であってもよ い。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至10であるこ とが好ましい。アルケニル基は分岐を有していてもよ い。アルケニル基の例には、2-ペンテニル、ビニル、 アリル、2-ブテニルおよびび1-プロペニルが含まれ る。アルケニル基は、置換基を有していてもよい。置換 基の例には、ハロゲン原子(CI、Br、F)、アルコ キシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシ 40 カルボニル)、ヒドロキシル、アシルオキシ基(例、ア セトキシ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ベン ゾイルオキシ) スルホおよびカルボキシルが含まれる。 スルホおよびカルボキシルは、塩の状態であってもよ い。アラルキル基の炭素原子は、7乃至12であること が好ましい。アラルキル基の例には、ベンジルおよびフ エネチルが含まれる。アラルキル基は、置換基を有して いてもよい。置換基の例には、アルキル基 (例、メチ ル、エチル、プロピル)、アルコキシ基(例、メトキ シ、エトキシ)、アリールオキシ基 (例、フェノキシ、

p - クロロフェノキシ)、ハロゲン原子 (Cl、Br、 F)、アルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニ ル) 、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基 (例、アセト アミド、プロピオンアミド)、アシルオキシ基 (例、ア セトキシ、ブチリルオキシ)、スルホおよびカルボキシ ルが含まれる。スルホおよびカルボキシルは、塩の状態 であってもよい。

【0035】式 (1) において、L'は、奇数個のメチ ンからなるメチン鎖である。メチンの数は、1個、3個 含窒素複素環およびそれに縮合している環は、置換基を 10 または5個であることが好ましい。メチン鎖は、置換基 を有していてもよい。置換基が結合する位置は、メチン 鎖の中央のメチン (メソ位のメチン) であることが好ま しい。置換基の例には、アルキル基(例、メチル、エチ ル)、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ)、アリ ール基(フェニル、ナフチル)、アリールオキシ基 (例、フェノキシ)、ハロゲン原子 (C1、Br、 F)、アルコキシカルボニル基 (例、エトキシカルボニ ル)、シアノ、アシルアミド基 (例、アセトアミド) 、 ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アリールアミノ 20 基、ヒドロキシル、メルカプト、アルキルチオ基および アリールチオ基が含まれる。メチン鎖の二つの置換基が 結合して5員環または6員環を形成してもよい。

【0036】式 (1) において、a 、bおよび c は、そ れぞれ独立に、Oまたは1である。aとbとは、同じ値 であることが好ましい。cは一般に1である。ただし、 カルボキシルのようにアニオン性置換基がN°と分子内 塩を形成するときにはcは0になる。

【0037】式 (1) において、X'は、アニオンであ る。アニオンの例には、ハライドイオン (Cl 、Br ·、I·)、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫 酸イオン、PFi、BFi、C10i、AsFi、Sb F.およびCF, COO が含まれる。

[0038] 【化30】

式(2)

【0039】式 (2) において、Ar'およびAr な、それぞれ独立に、アリール基、芳香族複素環基ま たは式(3)で表される基である。アリール基の例に は、フェニルおよびナフチルが含まれる。アリール基は 置換基を有していてもよい。フェニルの場合は、置換基 はフェニルのオルト位またはパラ位に結合することが好 ましい。置換基の例には、アルキル基 (例、メチル、エ チル、プロピル)、アルコキシ基(例、メトキシ、エト 50 キシ)、アリールオキシ基 (例、フェノキシ、p-クロ

ロフェノキシ)、ハロゲン原子(CI、Br、F)、ア ルコキシカルボニル基 (例、エトキシカルボニル)、シ アノ、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アリールア ミノ基、アミド基 (例、アセトアミド、プロピオンアミ ド)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキ シ)、ヒドロキシル、複素環基(例、モルホリノ、ピロ リジノ、ピペリジノ、ピペラジノ)、スルホおよびカル ボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシルは、塩 の状態であってもよい。芳香族複素環基は、一般に不飽 和の複素環を有する。不飽和複素環の例には、ピロール 10 環、インドール環、チオフェン環、チアゾール環および セレナゾール環が含まれる。芳香族複素環基は、置換基 を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基 (例、メチル、エチル、プロピル)、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキシ基 (例、 フェノキシ、p - クロロフェノキシ)、ハロゲン原子 (C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、エ トキシカルボニル)、シアノ、ニトロ、アミノ、アルキ ルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基(例、アセト アミド、プロピオンアミド)、アシルオキシ基(例、ア セトキシ、ブチリルオキシ)、複素環基(例、モルホリ ノ、ピロリジノ、ピペリジノ、ピペラジノ)、スルホお よびカルボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシ ルは、塩の状態であってもよい。

[0040] [化31] 式(3) R3—N—(CH=CH)d—C=CH—

【0041】式 (3) において、Z'は、含窒素複素環 を形成する非金属原子群である。含窒素複素環は、5員 環または6員環であることが好ましい。6員環より5員 環の方がさらに好ましい。含窒素複素環には、芳香族 環、脂肪族環または他の複素環が縮合していてもよい。 含窒素複素環およびその縮環の例には、オキサゾール 環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフ トオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール 環、ナフトチアゾール環、インドレニン環、ベンゾイン ドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 ナフトイミダゾール環、キノリン環、ピリジン環、ピロ ロピリジン環、フロピロール環、インドリジン環、イミ ダゾキノキサリン環およびキノキサリン環が含まれる。 5 員の含窒素複素環にベンゼン環またはナフタレン環が 縮合している環が特に好ましい。含窒素複素環およびそ れに縮合している環は、置換基を有していてもよい。置 換基の例には、アルキル基(例、メチル、エチル、プロ ピル)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、ア リールオキシ基(例、フェノキシ、p-クロロフェノキ シ)、ハロゲン原子 (Cl、Br、F)、アルコキシカ 50

ルボニル基 (例、エトキシカルボニル)、シアノ、ニト ロ、アミノ、アミド基(例、アセトアミド、プロピオン アミド)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、ブチリル オキシ)、スルホおよびカルボキシルが含まれる。スル ホおよびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。 【0042】式(3) において、R'は、アルキル基、 アルケニル基またはアラルキル基である。アルキル基が 特に好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1万至18 であることが好ましい。アルキル基は分岐を有していて もよい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロピ ルおよびブチルが含まれる。アルキル基は、置換基を有 していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (C 1、Br、F)、アルコキシカルボニル基(例、メトキ シカルボニル、エトキシカルボニル)、ヒドロキシル、 アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキシ、ヘ キサノイルオキシ、ベンゾイルオキシ) スルホおよびカ ルボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシルは、 塩の状態であってもよい。アルケニル基の炭素原子数 は、2万至10であることが好ましい。アルケニル基は 分岐を有していてもよい。アルケニル基の例には、2-ペンテニル、ビニル、アリル、2-ブテニルおよびび1 プロペニルが含まれる。アルケニル基は、置換基を有 していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (C 1、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、メトキ シカルボニル、エトキシカルボニル)、ヒドロキシル、 アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキシ、ヘ キサノイルオキシ、ベンゾイルオキシ) スルホおよびカ ルボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシルは、 塩の状態であってもよい。アラルキル基の炭素原子は、 7乃至12であることが好ましい。アラルキル基の例に は、ベンジルおよびフェネチルが含まれる。アラルキル 基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ア ルキル基(例、メチル、エチル、プロピル)、アルコキ シ基(例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキシ基 (例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ)、ハロゲン 原子(C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、エトキシカルボニル)、シアノ、ニトロ、アミ ノ、アミド基(例、アセトアミド、プロピオンアミ ド)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキ 40 シ)、スルホおよびカルボキシルが含まれる。スルホお よびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。式 (3) において、dは、0または1である。

【0043】 【化32】

式(4)

【0044】式(4)において、Y'およびY'は、そ

---

れぞれ独立に、脂肪族環または複素環を形成する非金属 原子群である。脂肪族環よりも複素環の方が好ましい。 脂肪族環の例には、インダンジオン環が含まれる。複素 環の例には、5-ピラゾロン環、オキサゾロン環、バル ビツール酸環、ピリドン環、ローダニン環、ピラゾリジ ンシオン環およびピラゾロピリドン環が含まれる。脂肪 族環および複素環環は、置換基を有していてもよい。置 換基の例には、アルキル基(例、メチル、エチル、プロ ピル)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、ア リールオキシ基(例、フェノキシ、p-クロロフェノキ シ)、ハロゲン原子(Cl、Br、F)、アルコキシカ ルボニル基 (例、エトキシカルボニル)、シアノ、ニト ロ、アミノ、アミド基(例、アセトアミド、プロピオン アミド)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリル オキシ)、スルホおよびカルボキシルが含まれる。スル ホおよびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。

【0045】式(4)において、L'は、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。メチン鎖は、置換基を有していてもよい。置換基が結合する位置は、メチン鎖の中央のメチン(メソ位のメチン)であることが好ましい。置換基の例には、アルキル基(例、メチル、エチル)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アリール基(フェニル、ナフチル)、アリールオキシ基(例、フェノキシ)、ハロゲン原子(C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基(例、エトキシカルボニル)、シアノ、アシルアミド基(例、アセトアミド)、ニトロ、アミノ、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシル、メルカプト、アルキルチオ基およびアリールチオ基が含まれる。メチン鎖の二つの置換基が結合して5員環または6員環を形成してもよい。

【0046】 【化33】

【0047】式(5)において、Y'は、脂肪族環または複素環を形成する非金属原子群である。脂肪族環よりも複素環の方が好ましい。脂肪族環の例には、インダンジオン環が含まれる。 複素環の例には、5ーピラゾロン環、オキサゾロン環、バルビツール酸環、ピリドン環、ローダニン環、ピラゾリジンシオン環およびピラゾロピリドン環が含まれる。脂肪族環および複素環環は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基(例、メチル、エチル、プロピル)、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ、pークロロフェノキシ)、ハロゲン原子(C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基(例、エ 50

トキシカルボニル)、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基 (例、アセトアミド、プロピオンアミド)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、ブチリルオキシ)、スルホおよびカルボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。

【0048】式(5)において、R'およびR'は、それぞれ独立に、アルキル基である。アルキル基の炭素原子数は、1乃至18であることが好ましい。アルキル基は分岐を有していてもよい。アルキル基の例には、メチル、エチル、プロビルおよびブチルが含まれる。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子(C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、ヒドロキシル、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ベンゾイルオキシ)スルホおよびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。

【0049】式 (5) において、R<sup>6</sup>は、水素原子、アルキル基 (例、メチル、エチル、プロピル)、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキシ基 (例、フェノキシ、pークロロフェノキシ)、ハロゲン原子 (C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、エトキシカルボニル)、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基 (例、アセトアミド、プロピオンアミド)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、ブチリルオキシ)、スルホまたはカルボキシルである。スルホおよびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。

【0050】 【化34】

30

式(6)

【0051】式(6)において、R'およびR\*は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基である。アルキル基が特に好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましい。アルキル基は分岐を有していてもよい。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、アルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、シアノ、ハロゲン原子(C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、スルホンアミド基(例、メタンスルホンアミド)、カルバモイル基(例、Nーメチルカルバモイル、N, Nージメチルカルバモイル)、アミド基50(例、アセトアミド、プロピオンアミド)およびアシル

オキシ基 (例、アセチルオキシ) が含まれる。置換アル キル基の例には、2-メトキシエチル、3-メトキシプ ロピル、エトキシエチル、2-シアノエチル、シアノメ チル、2-クロロエチル、3-ブロモプロピル、2-メ トキシカルボニルエチル、3-エトキシカルボニルプロ ピル、メタンスルホンアミドエチル、2- (N-メチル カルバモイル) エチル、3 - (N, N-ジメチルカルバ モイル)プロピル、2-アセトアミドエチル、3-プロ ピオンアミドプロピルおよび2-アセトキシエチルが含 ることが好ましい。アラルキル基の例には、ベンジルお よびフェネチルが含まれる。アリール基の炭素原子数 は、6乃至14であることが好ましい。アリール基の例 には、フェニルおよび2ーナフチルが含まれる。アリー ル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、 アルキル基 (例、メチル)、アルコキシ基 (例、メトキ シ)、ハロゲン原子(C I 、B r 、F)、ニトロおよび シアノが含まれる。置換アリール基の例には、pートリ ル、p-メトキシフェニル、2, 4-時クロロフェニ ル、p-ニトロフェニルおよび2, 4-ジシアノフェニ 20 ルが含まれる。

【0052】式(6)において、R'およびR'は、互 いに結合して複素環を形成してもよい。形成する複素環 の例には、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環 およびモルホリン環が含まれる。式 (6) において、R <sup>9</sup>は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子(C 1、Br、F)、アミド基、アルコキシカルボニル基、 シアノ、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファ モイル基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基 またはヒドロキシルである。アミド基、スルホンアミド 基、ウレイド基およびアルコキシカルボニルアミノ基が 好ましい。Rºは、アゾ結合 (=N-) に対してオルト 位に結合することが好ましい。アルキル基の炭素原子 は、1乃至12であることが好ましい。アルキル基は分 岐を有していてもよい。アルキル基の例には、メチル、 エチル、プロピルおよびブチルが含まれる。アルコキシ 基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。 アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、メトキシ エトキシおよびイソプロポキシが含まれる。アミド基の 炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アミ 40 ド基の例には、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオ ンアミド、シアノアセトアミド、ベンズアミド、p-メ チルベンズアミド、ベンタフルオロベンズアミド、m-メトキシベンズアミドが含まれる。アルコキシカルボニ ル基の炭素原子数は、2乃至13であることが好まし い。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボ ニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。スルホンア ミド基の炭素原子数は、1万至10であることが好まし い。スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミ

ホンアミドが含まれる。

【0053】カルバモイル基の炭素原子数は、1乃至1 5 であることが好ましい。カルバモイル基の例には、メ イルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチルカル バモイル、イソプロピルカルバモイル、 t ーブチルカル バモイル、シクロペンチルカルバモイル、シクロヘキシ ルカルバモイル、メトキシエチルカルバモイル、クロロ エチルカルバモイル、シアノエチルカルバモイル、エチ ルシアノエチルカルバモイル、ベンジルカルバモイル、 まれる。アラルキル基の炭素原子数は、7乃至20であ 10 エトキシカルボニルメチルカルバモイル、フルフリルカ ルバモイル、テトラヒドロフルフリルカルバモイル、フ エノキシメチルカルバモイル、アリルカルバモイル、ク ロチルカルバモイル、プレニルカルバモイル、2,3-ジメチルー2-ブテニルカルバモイル、ホモアリルカル バモイル、ホモクロチルカルバモイル、ホモプレニルカ ルバモイル、フェニルカルバモイル、pートルイルカル バモイル、m-メトキシフェニルカルバモイル、4,5 ージクロロフェニルカルバモイル、p ーシアノフェニル カルバモイル、p-アセトアミドカルバモイル、p-メ トキシカルボニルフェニルカルバモイル、mートリフル オロメチルフェニルカルバモイル、oーフルオロフェニ ルカルバモイル,1-ナフチルカルバモイル、2-ピリ ジルカルバモイル、3-ピリジルカルバモイル、4-ピ リジルカルバモイル、2-チアゾリルカルバモイル、2 ーベンズチアゾリルカルバモイル、2-ベンズイミダゾ リルカルバモイルおよび2-(4-メチル)-1,3, 4-チアジアゾリルカルバモイルが含まれる。 スルファ モイル基の炭素原子数は0乃至12であることが好まし い。スルファモイル基の例には、メチルスルファモイル およびジメチルスルファモイルが含まれる。ウレイド基 の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。ウ レイド基の例には、メチルウレイドおよびジメチルウレ イドが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素 原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキ シカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルア ミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。 【0054】式 (6) において、nは1、2、3または

4である。式(6)において、R'またはR\*は、隣接 するR'と結合して複素環を形成してもよい。形成する 複素環の例には、ジュロリジン環、ピロリジン環および ピペリジン環が含まれる。

【0055】式 (6) において、R"は、水素原子、ハ ロゲン原子 (C1、Br、F)、アルキル基、シクロア ルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ 基、アラルキル基、シアノ、アミド基、アルコキシカル ボニルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、アル キルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル 基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル 基、アシル基、アミノ、アルキルアミノ基またはアリー ド、エタンスルホンアミドおよびN-メチルメタンスル 50 ルアミノ基である。アリール基が特に好ましい。アルキ



· --------

ル基の炭素原子数は、1乃至12であることが好まし い。アルキル基は分岐を有していてもよい。アルキル基 の例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルお よびtーブチルが含まれる。アルキル基は、置換基を有 していてもよい。置換基の例には、ヒドロキシ、アルコ キシ基(例、メトキシ)、シアノおよびハロゲン原子 (C1、Br、F)が含まれる。置換アルキル基の例に は、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル およびトリフルオロメチルが含まれる。シクロアルキル 基の例には、シクロペンチルおよびシクロヘキシルが含 10 ルカルバモイルおよびジメチルカルバモイルが含まれ まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至12であ ることが好ましい。アルコキシ基の例には、メトキシ、 エトキシ、イソプロポキシおよびメトキシエトキシが含 まれる。アルコキシ基は、置換基を有していてもよい。 置換基の例には、ヒドロキシが含まれる。置換アルコキ シ基の例には、ヒドロキシエトキシが含まれる。アリー ル基の例には、フェニルが含まれる。アリール基は置換 基を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基 (例、メチル)、アルコキシ基 (例、メトキシ)、ハロ ゲン原子(Cl、Br、F)およびニトロが含まれる。 置換アリール基の例には、p-トリル、p-メトキシフ エニル、oークロロフェニル、m-ニトロフェニル、p ークロロフェニルおよび o -メトキシフェニルが含まれ

【0056】アリールオキシ基の例には、フェノキシが 含まれる。アリールオキシ基は、置換基を有していても よい。置換基の例には、アルキル基 (例、メチル) およ びアルコキシ基 (例、メトキシ) が含まれる。置換アリ ールオキシ基の例には、p-メチルフェニル、p-メト キシフェニルおよびo-メトキシフェニルが含まれる。 アラルキル基の例には、ベンジルおよび2-フェネチル が含まれる。アミド基の例には、アセトアミド、プロピ オンアミドおよびイソブタンアミドが含まれる。アルコ キシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニル アミノ、エトキシカルボニルアミノおよびイソプロポキ シカルボニルアミノが含まれる。スルホンアミド基の例

には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド およびトリフルオロメタンスルホンアミドが含まれる。 ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジ メチルウレイドおよび1,3-ジメチルウレイドが含ま れる。アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチ ルチオが含まれる。アリールチオ基の例には、フェニル チオおよびpートリルチオが含まれる。アルコキシカル ボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシ カルボニルが含まれる。カルバモイル基の例には、メチ る。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイ ルおよび時エチルスルファモイルが含まれる。スルホニ ル基の例には、メタンスルホニル、ブタンスルホニルお よびベンゼンスルホニルが含まれる。アシル基の例に は、アセチルおよびブチロイルが含まれる。アルキルア ミノ基の例には、メチルアミノおよびジメチルアミノが 含まれる。アリールアミノ基の例には、アニリノが含ま

【0057】式 (6) において、Za、ZbおよびZc 20 は、それぞれ独立に、 $-C(R^n)$ =または-N=であ る。 ZaとZcが-N=であり、かつZbが-C (R") =であることが特に好ましい。。上記R"は、 水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル 基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ア ミノ、アルキルアミノ基、アリールアミノ基またはアル コキシカルボニル基である。アルキル基、シクロアルキ ル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリ ールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基お よびアルコキシカルボニル基の定義および例は、R"に ついての定義および例と同様である。式 (6) で示され るアゾ染料には、吸収ピークがシャープであるとの特徴 がある。以下に、式(1)、(2)、(4)、(5)お よび(6)で表される可視光吸収染料の具体例を示す。 [0058]

【化35】

30

$$\bigcirc \bigvee_{N} \bigvee_{N} CH + CH - CH + \bigcap_{N} \bigvee_{N} \bigvee_{N} O$$

化合物	R	n	ХΘ
1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> OCH <sub>3</sub>	1	сн,-∕{_}-so,
2	CH2-(C)	1	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> -
3 4	cH₂-∕⊘ -CH2-CH=CH2	2	Cl- CH₃SO₃-

[0059]

【化36】

化合物 5

$$\begin{array}{c|c}
 & S \\
 & CH = CH - CH = S \\
 & C_2H_5 & B_1G & C_2H_5
\end{array}$$

【0060】 【化37】

化合物 6

$$\begin{array}{c|c}
 & C_2H_5 \\
 & C_2H_6 \\
 & B_r & C_2H_6
\end{array}$$

【0061】 【化38】

【0062】 【化39】

化合物 8

[0063] 【化40】

【0064】 【化41】

10 化合物 1 0

n=0

【0065】 【化42】 化合物11

n=1

【0066】 【化43】

化合物 1 2

[0067]

【化44】

[0068]

【化45】

化合物	Ar	
1 4	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CH <sub>5</sub> H <sub>3</sub> C N	
1 5	H <sub>3</sub> C-N H	
1 6	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> OOC CH <sub>3</sub> H <sub>3</sub> C N H	*.
1 7	H <sub>3</sub> C N CH <sub>3</sub>	• • •
1 8	(C4H3)2N_S	
19	(C4H3) IN CH3 ON S OH HO-O	
2 0	он но-⟨О}—	
2 1	(C4H9)2N-Q- NHCOCH3	en e
2 2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-(O)	
2 3	о́н (с⁴н°5′и-Ф)—	

化合物	Ar	Ar'	
2 4	H³C CH³ O N CH- C⁴H³	-ch=s ch₃	
2 5	H³C CH³ C⁴H³	H <sub>3</sub> C N CH <sub>3</sub>	
2 6	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H <sub>3</sub> C_C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N CH <sub>3</sub> H	
2 7	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$-CH = 0$ $0$ $0$ $0$ $C_2H_5$	
2 8	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-cH≃N -cH≃N c5H²	
<del></del>		···	

[0070]

【化47】

化合物	Ar	Ar'	
2 9	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	но <b>—</b> О≻он но	
3 0	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
3 1	сн <sub>2</sub> о-(О)		
3 2	cH³o-∕⊘—	$-\bigcirc -N(C_4H_9)_2$ $-\bigcirc -N(C_4H_9)_2$	
3 3	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub> -CH=N C C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	

[0071]

化合物	A	n	
3 4	CN	1	
3 5	CONH <sub>2</sub>	1	
3 6	CONH <sub>2</sub>	2	

[0072]

【化49】

化合物	R	n	
3 7	CH <sub>3</sub>	1	
3 8	CH <sub>3</sub>	2	
3 9	COOC₂H <sub>5</sub>	1	
4 0	CN	2	

20

30

[0073]

【化50】

化合物 4 1

[0074]

【化51】

化合物 4 2

[0075]

【化52】

化合物 4 3

[0076]

【化53】

化合物 4 4

[0077]

【化54】

化合物 4 5

[0078]

【化55】

化合物 4 6

[0079]

【化56】

化合物 4 7

[0080]

【化57】

化合物 4 8

[0081]

【化58】

化合物 4 9

【0082】 【化59】 化合物 5 0

36

【0083】 【化60】

$$\begin{array}{c|c} C_1 & C_2H_1 \\ \hline \\ N & N \\ \hline \\ N & - \\ \hline \\ I-C_3H_7 \end{array}$$

化合物	R	
5 1	Н	
5 2	CH <sub>3</sub>	
5 3	NHCOCH3	·
5 4	NHCO-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
5 5	NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
56	NHCOOCH3	
5 7	NHCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	
58	NHCONHCH3	
5 9	ОН	

[0084]

【化61】

化合物	R	-
6 0	C₂H₄OH	
6 1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	
6 2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
6 3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	

NHCOOCH<sub>3</sub>

$$C_2H_5$$
 $C_2H_5$ 

化合物 ————	R	R'
6 4	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CI
6 5	CI—CI	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
6 6	t-C₄H <sub>9</sub>	-NHCOC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOC <sub>14</sub> H <sub>29</sub>

[0086]

【化63】

化合物 	R	R'
6 7	CI	i-C₃H <sub>7</sub>
68	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CI
6 9	OCH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>

【0087】可視光吸収染料は、様々な文献(例えば、 Liebigis Ann. Chem. 712, 123 -137 (1968)、J. Org. Chem. 199 2, 57, 3278-3286、欧州特許412379

A 1 号明細書、特開昭 6 3 - 1 4 5 2 8 1 号、特開平 1 - 1 3 4 4 4 7 号、同 4 - 1 7 8 6 4 6 号、同 5 - 1 4 9 0 2 号の各公報)を参考にして合成することができる。

【0088】可視光吸収染料に加えて、赤外光吸収染料 を併用することが好ましい。赤外光吸収染料は、700 乃至1200nmの波長領域に最大吸収波長を有するこ とが好ましく、800乃至1000nmの波長領域に最

大吸収波長を有することがさらに好ましい。好ましい赤 外光吸収染料を、下記式 (7) ~ (11) で示す。 [0089]

【化64】

$$\begin{pmatrix}
R^{12} \\
R^{13}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
R^{14} \\
R^{15}
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
R^{14} \\
R^{15}
\end{pmatrix}$$

【0090】式 (7) において、R"、R"、R"およ びR"は、それぞれ独立に、アルキル基である。アルキ ル基の炭素原子数は、1乃至18であることが好まし い。アルキル基は分岐を有していてもよい。アルキル基 の例には、メチル、エチル、プロピルおよびブチルが含 🔰 まれる。アルキル基は、置換基を有していてもよい。置 10 ン、PF。、BF。、C1O、AsF。、SbF。お 換基の例には、ハロゲン原子(CI、Br、F)、アル コキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキ シカルボニル)、ヒドロキシル、アシルオキシ基(例、 アセトキシ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ベ

ンゾイルオキシ) スルホおよびカルボキシルが含まれ る。スルホおよびカルボキシルは、塩の状態であっても よい。式(7)において、X<sup>2</sup>は、アニオンである。ア ニオンの例には、ハライドイオン (Cli、Bri、I <sup>-</sup>)、p-トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオ よびCF, COO<sup>®</sup>が含まれる。

[0091] 【化65】

$$\begin{array}{c} \overrightarrow{x}(8) \\ \begin{pmatrix} R^{12} \\ R^{13} \end{pmatrix} & \stackrel{\oplus}{\longrightarrow} N & \stackrel{\bigoplus}{\longrightarrow} N & \stackrel{\bigcap}{\longrightarrow} N \\ & 2X^{2^{\Theta}} & \end{array}$$

20

【0092】式(8)において、R"、R"、R"およ び R "は、それぞれ独立に、アルキル基である。アルキ ル基の定義および例は、式 (7) のアルキル基と同様で ある。式(8) において、X'は、アニオンである。ア ニオンの例は、式 (7) のアニオンと同様である。

[0093] 【化66】

式(9)

【0094】式 (9) において、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、R "、R"およびR"は、それぞれ独立に、アルキル基で ある。アルキル基の定義および例は、式(7)のアルキ ル基と同様である。式 (9) において、X'は、アニオ ンである。アニオンの例は、式 (7) のアニオンと同様

である。 [0095]

【化67】

式(10)

【0096】式 (10) において、R<sup>16</sup>、R"、R"、 R"、R"およびR"は、それぞれ独立に、アルキル基 30 である。アルキル基の定義および例は、式 (7) のアル キル基と同様である。式 (10) において、X'は、ア ニオンである。アニオンの例は、式 (7) のアニオンと 同様である。

[0097] 【化68】

式(10)

10

【0098】式 (11) において、R"、R"、R"、 R\*、 R\*、 R\*、 R\*、 R\*\*、 R\*\*、 R\*\*、 R\*\* およ びR"は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シ クロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニ ル基、アルキニル基またはアシル基であるか、あるいは 隣接する二つが結合して5員環または6員環を形成す る。アルキル基の定義および例は、式 (7) のアルキル 基と同様である。シクロアルキル基の例には、シクロペ ンチルおよびシクロヘキシルが含まれる。シクロアルキ ル基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、 ハロゲン原子 (C1、Br、F)、アルコキシカルボニ ル基(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニ ル)、ヒドロキシル、アシルオキシ基 (例、アセトキ シ、ブチリルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ベンゾイル オキシ)スルホおよびカルボキシルが含まれる。スルホ およびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。アリ ール基の例には、フェニルおよびナフチルが含まれる。 アリール基は置換基を有していてもよい。置換基の例に は、アルキル基 (例、メチル、エチル、プロビル)、ア ルコキシ基(例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキ シ基 (例、フェノキシ、p-クロロフェノキシ)、ハロ ゲン原子(Cl、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、エトキシカルボニル)、シアノ、ニトロ、アミ ノ、アミド基(例、アセトアミド、プロピオンアミ ド)、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキ シ)、スルホおよびカルボキシルが含まれる。スルホお

よびカルボキシルは、塩の状態であってもよい。 【0099】アラルキル基の炭素原子は、7乃至12で あることが好ましい。アラルキル基の例には、ベンジル およびフェネチルが含まれる。アラルキル基は、置換基 30 を有していてもよい。置換基の例には、アルキル基 (例、メチル、エチル、プロピル)、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ)、アリールオキシ基(例、 フェノキシ、p-クロロフェノキシ) 、ハロゲン原子 (C1、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、エ トキシカルボニル)、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド 基 (例、アセトアミド、プロピオンアミド)、アシルオ キシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキシ)、スルホお よびカルボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシ 子数は、2乃至10であることが好ましい。アルケニル 基は分岐を有していてもよい。アルケニル基の例には、

2ーペンテニル、ビニル、アリル、2ーブテニルおよび び1-プロペニルが含まれる。アルケニル基は、置換基 を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (CI、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、メ トキシカルボニル、エトキシカルボニル)、ヒドロキシ ル、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリルオキ シ、ヘキサノイルオキシ、ベンソイルオキシ) スルホお よびカルボキシルが含まれる。スルホおよびカルボキシ ルは、塩の状態であってもよい。

42

【0100】アルキニル基の炭素原子数は、2乃至10 であることが好ましい。アルキニル基の例には、エチニ ルおよび2ープロピニルが含まれる。アルキニル基は、 置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン 原子 (Cl、Br、F)、アルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、ヒ ドロキシル、アシルオキシ基(例、アセトキシ、ブチリ ルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ベンゾイルオキシ) ス ルホおよびカルボキシルが含まれる。スルホおよびカル ボキシルは、塩の状態であってもよい。アシル基の炭素 原子数は、2乃至10であることが好ましい。アシル基 の例には、アセチル、プロピオニルおよびベンゾイルが 含まれる。 R<sup>n</sup>、 R<sup>n</sup>、 R<sup>n</sup>、 R<sup>n</sup>、 R<sup>n</sup>、 R<sup>n</sup>、 R<sup>n</sup>、 R<sup>38</sup>、R<sup>39</sup>、R<sup>50</sup>、R<sup>51</sup>、R<sup>51</sup>およびR<sup>53</sup>のうち、隣接 する二つが結合して形成する5員環または6員環は、飽 和複素環または飽和脂肪族環(シクロアルキル環)であ

ることが好ましい。 【0101】式 (11) において、R"、R"およびR \*\*は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基(例、メ チル、エチル、プロビル)、アルコキシ基(例、メトキ シ、エトキシ)、アリールオキシ基(例、フェノキシ、 p - クロロフェノキシ)、ハロゲン原子 (C1、Br、 F)、アルコキシカルボニル基 (例、エトキシカルボニ ル)、シアノ、ニトロ、アミノ、アミド基 (例、アセト アミド、プロピオンアミド)、アシルオキシ基 (例、ア セトキシ、ブチリルオキシ)、スルホまたはカルボキシ ルである。スルホおよびカルボキシルは、塩の状態であ ってもよい。式 (11) において、1は、1乃至6の整 数である。式(11)において、mは、1乃至3の整数 である。以下に、式 (7)、(8)、(9)、(10) ルは、塩の状態であってもよい。アルケニル基の炭素原 40 および(11)で表される赤外光吸収染料の具体例を示 す。

[0102]

【化69】

化合物	R	χΘ	
1 0 1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CIO <sub>4</sub> -	
102	C₄H <sub>9</sub>	CIO <sub>4</sub> -	
103	C2H4COOH	CIO <sub>4</sub> -	

[0103]

【化70】

化合物	R ·	χΘ	
1 0 4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CIO <sub>4</sub> -	
105	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SbF <sub>6</sub> -	
106	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CIO <sub>4</sub> -	

[0104]

化合物	R	χΘ	
107	C₂H₅	CIO <sub>4</sub> -	
108	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CIO <sub>4</sub> - CIO <sub>4</sub> -	
109	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Sb <sub>6</sub> -	

[0105]

化合物	R ·	χΘ	
1 1 0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CIO <sub>4</sub> -	
1 1 1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CIO <sub>4</sub> - CIO <sub>4</sub> -	

[0106]

化合物	R	R'	n
112	CH2OCOC5H11		1
113			2
114	CH2OCOC5H11	CH <sub>2</sub> OCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3
115	CH <sub>2</sub> OCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	4
116	CH <sub>2</sub> OCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>2</sub> OCOC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0,1,2,3,4を含む。
		•	平均値は2.2
117	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	1
118	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	2
119	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	3
120	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	0,1,2,3,4を含む。 平均値は2.2

【0107】赤外光吸収染料は、例えば、特公昭45-13326号公報を参考にして合成することができる。可視光吸収染料と赤外光吸収染料は、溶媒に溶解した溶液または固体微粒子分散物の状態で用いる。染料の固体微粒子を調製するために、公知の分散機を用いることができる。分散機の例には、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル及びローラミルが含まれる。分散機については、特開昭52-92716号公報および国際特許88/074794号明細書に記載がある。縦型または横型

の媒体分散機が好ましい。分散は、適当な媒体(例、水、アルコール)の存在下で実施してもよい。分散用界面活性剤を用いることが好ましい。分散用界面活性剤としては、アニオン界面活性剤(特開昭52-92716号公報および国際特許88/074794号明細書に記載)が好ましく用いられる。必要に応じてアニオン性ポリマー、ノニオン性界面活性剤あるいはカチオン性界面活性剤を用いてもよい。染料を適当な溶媒中に溶解した後、得られた溶液に染料の貧溶媒を添加して、染料の微粒子(粉末)を形成することもできる。溶液には、上記

の分散用界面活性剤を添加してもよい。染料の溶液の p Hを調整することによって、染料を析出することで、染 料の微粒子(微結晶)を形成することもできる。染料と 褪色防止剤、酸化防止剤あるいは紫外線防止剤とを併用 してもよい。

【0108】 (反射防止フイルムの層構成) 反射防止フ イルムの基本的な構成を図面を引用しながら説明する。 図1は、染料含有層を透明支持体と低屈折率層との間に 設けた反射防止フイルムの主な層構成を示す断面模式図 である。図1の(a)に示す態様は、透明支持体

(1)、染料含有層(2)、そして低屈折率層(5)の 順序の層構成を有する。透明支持体 (1) と低屈折率層

(5) は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈 折率層の屈折率<透明支持体の屈折率図1の (b) に示 す態様は、透明支持体(1)、染料含有層(2)、高屈 折率層 (4)、そして低屈折率層 (5) の順序の層構成 を有する。透明支持体(1)、高屈折率層(4)および 低屈折率層(5)は、以下の関係を満足する屈折率を有 する。低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折率<高屈 折率層の屈折率図1の(c)に示す態様は、透明支持体 (1)、染料含有層(2)、中屈折率層(3)、高屈折 率層(4)、そして低屈折率層(5)の順序の層構成を 有する。透明支持体(1)、中屈折率層(3)、高屈折 率層(4)および低屈折率層(5)は、以下の関係を満

足する屈折率を有する。低屈折率層の屈折率<透明支持 体の屈折率<中屈折率層の屈折率<高屈折率層の屈折率 【0109】図2は、染料含有層を低屈折率層とは反対 側の透明支持体の面に設けた反射防止フイルムの主な層 構成を示す断面模式図である。図2の(d)に示す態様 は、染料含有層 (2)、透明支持体 (1)、そして低屈 折率層(5)の順序の層構成を有する。透明支持体

(1) と低屈折率層 (5) は、以下の関係を満足する屈 折率を有する。低屈折率層の屈折率<透明支持体の屈折 率図2の(e)に示す態様は、染料含有層(2)、透明 支持体 (1) 、髙屈折率層 (4) 、そして低屈折率層

(5) の順序の層構成を有する。透明支持体 (1) 、高 屈折率層(4)および低屈折率層(5)は、以下の関係 を満足する屈折率を有する。低屈折率層の屈折率<透明 支持体の屈折率<高屈折率層の屈折率図2の (f) に示 す態様は、染料含有層(2)、透明支持体(1)、中屈 折率層 (3)、髙屈折率層 (4)、そして低屈折率層

(5) の順序の層構成を有する。透明支持体(1)、中 屈折率層 (3)、高屈折率層 (4) および低屈折率層

(5) は、以下の関係を満足する屈折率を有する。低屈 折率層の屈折率<透明支持体の屈折率<中屈折率層の屈 折率<高屈折率層の屈折率

【0110】 (透明支持体) 透明支持体としては、ガラ ス板またはプラスチックフイルムを用いることが好まし い。プラスチックフイルムの材料の例には、セルロース

ルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロー ス、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロー ス)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル (例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフ タレート、ポリー1,4-シクロヘキサンジメチレンテ レフタレート、ポリエチレンー1,2-ジフェノキシエ タン-4, 4-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレ フタレート)、ポリスチレン(例、シンジオクチックポ リスチレン)、ポリオレフィン(例、ポリプロピレン、 10 ポリエチレン、ポリメチルペンテン)、ポリスルフォ ン、ポリエーテルスルフォン、ポリアリレート、ポリエ ーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエ ーテルケトンが含まれる。トリアセチルセルロース、ポ リカーボネートおよびポリエチレンテレフタレートが好 ましい。透明支持体の光透過率は、80%以上であるこ とが好ましく、86%以上であることがさらに好まし い。透明支持体のヘイズは、2.0%以下であることが 好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。 透明支持体の屈折率は、1.4乃至1.7であることが 好ましい。透明支持体に、赤外線吸収剤あるいは紫外線 吸収剤を添加してもよい。赤外線吸収剤の添加量は、透 明支持体の0.01乃至20重量%であることが好まし く、0.05乃至10重量%であることがさらに好まし い。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持 体に添加してもよい。無機化合物の例には、SiO<sub>2</sub>、 TiOz、BaSO。、CaCOs、タルクおよびカオ リンが含まれる。透明支持体に、表面処理を実施しても よい。表面処理の例には、薬品処理、機械的処理、コロ ナ放電処理、火焔処理、紫外線照射処理、高周波処理、 グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混 酸処理およびオゾン酸化処理が含まれる。グロー放電処 理、紫外線照射処理、コロナ放電処理および火焔処理が 好ましく、グロー放電処理と紫外線処理がさらに好まし い。さらに、上層との接着強化のための層を設置しても よい。

【0111】(染料含有層)染料含有層は、前述した可 視光吸収染料(好ましくは、さらに赤外光吸収染料)を 含む層である。染料含有層は、塗布により透明支持体の 上に形成する。染料含有層は、ハードコート層(透明支 持体に耐傷性を付与する層)としても機能することが好 40 ましい。この場合、染料含有層は、透明支持体とその上 の層との接着を強化する機能も有することが好ましい。 染料含有層は、ポリマーを含むことが好ましく、架橋し ているポリマーを含むことがさらに好ましい。ポリマー としては、様々な天然ポリマー(例、ゼラチン、セルロ ース誘導体、アルギン酸)または合成ポリマー (例、ポ リメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリ ビニルピロリドン、ポビニルアルコール、ポリ塩化ビニ ル、スチレンーブタジエンコポリマー、ポリスチレン、 エステル(例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセ 50 ポリカーボネート、水溶性ポリアミド)を用いることが

30

できる。架橋しているポリマーを含む染料含有層は、染料、多官能モノマーおよび重合開始剤を含む塗布液を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーを重合させることにより形成できる。多官能モノマーは、多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステルであることが好ましい。多価アルコールの例には、エチレングリコール、1、4ーシクロヘキサノール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジペンタエリスリトール、1、2、4ーシクロヘキサノール、ボリウレタンポリオールおよびポリエステルがリオールが含まれる。トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトールおよびポリウレタンポリオールが好ましい。二種類以上の多官能モノマーを併用してもよい。

【0112】多官能モノマーの重合反応には、光重合開 始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤の例には、 アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、α-アミロキシ ムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイドお よびチオキサントン類が含まれる。光重合開始剤に加え て、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の例には、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーnーブチルホ スフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンが含 まれる。光重合開始剤は、多官能モノマー100重量部 に対して、0.1乃至15重量部の範囲で使用すること が好ましく、1乃至10重量部の範囲で使用することが さらに好ましい。光重合反応は、染料含有層の塗布およ び乾燥後、紫外線照射により実施することが好ましい。 染料含有層に充填剤を添加し、多官能モノマーの硬化収 縮を抑制してもよい。充填剤としては、無機微粒子また は有機微粒子を用いることが好ましい。微粒子の平均粒 子径は、0.01乃至 $2\mu m$ であることが好ましく、 0.02万至0.5μmであることがさらに好ましい。 染料含有層の厚さは、1乃至15 $\mu \, \mathrm{m}$ であることが好ま しい。染料含有層またはその塗布液には、さらに、消泡 剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸 化防止剤、改質用樹脂あるいは褪色防止剤を添加しても よい。

【 0 1 1 3 】 褪色防止剤としては、染料安定剤を用いる ことができる。染料安定剤の例には、ハイドロキノン誘 導体 (米国特許3935016号、同3982944号 40 の各明細書記載)、ハイドロキノンジエーテル誘導体

(米国特許4254216号明細書および特開昭55-21004号公報記載)、フェノール誘導体 (特開昭54-145530号公報記載)、スピロインダンまたはメチレンジオキシベンゼンの誘導体 (英国特許公開2077455号、同2062888号の各明細書および特開昭61-90155号公報記載)、クロマン、スピロクロマンまたはクマランの誘導体 (米国特許3432300号、同3573050号、同3574627号、同3764337号の各明細書および特開昭52-152

50 225号、同53-20327号、同53-17729 号、同61-90156号の各公報記載)、ハイドロキ ノンモノエーテルまたはパラアミノフェノールの誘導体 (英国特許1347556号、同2066975号の各 明細書および特公昭54-12337号、特開昭55-6321号の各公報記載) およびピスフェノール誘導体 (米国特許3700455号公報および特公昭48-3 1625号公報記載)が含まれる。光あるいは熱に対す る染料の安定性を向上させるため、金属錯体(米国特許 4245018号明細書および特開昭60-97353 号公報記載)を褪色防止剤として用いてもよい。染料の 耐光性を改良するために、一重項酸素クエンチャーを褪 色防止剤として用いてもよい。一重項酸素クエンチャー の例には、ニトロソ化合物(特開平2-300288号 公報記載)、ジインモニウム化合物(米国特許4656 12号明細書記載)、ニッケル錯体 (特開平4-146 189号公報記載) および酸化防止剤 (欧州特許公開8

20057A1号明細書記載) が含まれる。 【0114】 (高屈折率層および中屈折率層) 図1の (b) に示すように、染料含有層と低屈折率層との間 に、高屈折率層を設けてもよい。また、図1の (c) に 示すように、染料含有層と高屈折率層との間に中屈折率 層を設けてもよい。さらに、図2の (e) に示すよう に、透明支持体と低屈折率層との間に、高屈折率層を設 けてもよい。さらにまた、図2の (f) に示すように、 透明支持体と高屈折率層との間に中屈折率層を設けても よい。高屈折率層の屈折率は、1.65乃至2.40で あることが好ましく、1.70乃至2.20であること がさらに好ましい。中屈折率層の屈折率は、透明支持体 の屈折率と高屈折率層の屈折率との中間の値となるよう に調整する。中屈折率層の屈折率は、1.55乃至1. 70であることが好ましい。 高屈折率層および中屈折率 層の厚さは、5mm乃至100μmであることが好まし く、10nm乃至10μmであることがさらに好まし く、30nm乃至1μmであることが最も好ましい。高 屈折率層および中屈折率層のヘイズは、5%以下である ことが好ましく、3%以下であることがさらに好まし く、1%以下であることが最も好ましい。

【0115】高屈折率層および中屈折率層は、屈折率が 10 高い無機微粒子を含むことが好ましい。無機微粒子は、 屈折率が 1.80万至2.80であることが好ましい。 無機微粒子は、 金属の酸化物または硫化物から形成することが好ましい。 金属の酸化物または硫化物の例には、 二酸化チタン (例、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造)、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび硫化亜鉛が含まれる。酸化チタン、酸化錫および酸化インジウムが特に好ましい。無機微粒子は、これらの金属の酸化物または硫化物を主成分とし、さらに他の元素を含むことができる。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も



含有量(重量%)が多い成分を意味する。他の元素の例には、Ti、Zr、Sn、Sb、Cu、Fe、Mn、Pb、Cd、As、Cr、Hg、Zn、Al、Mg、Si、PおよびSが含まれる。無機微粒子を表面処理しもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウムおよび酸化鉄が含まれる。アルミナおよびシリカが好ましい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。二種類以上の表面処理を組み合わせて実施してもよい。以上を組み合わせて処理されていても構わない。

【0116】高屈折率層および中屈折率層には、比較的 屈折率が高いポリマーをバインダーとして用いることが 好ましい。屈折率が高いポリマーの例には、ポリスチレ ン、スチレン共重合体、ポリカーボネート、メラミン樹 脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および環状(脂環式 または芳香族) イソシアネートとポリオールとの反応で 20 得られるポリウレタンが含まれる。その他の環状 (芳香 族、複素環式、脂環式) 基を有するポリマーや、フッ素 以外のハロゲン原子を置換基として有するポリマーも、 屈折率が高い。高屈折率層および中屈折率層に屈折率が 髙い無機微粒子を添加する場合は、架橋しているアニオ ン性ポリマーをバインダーとして用いることが特に好ま しい。架橋しているアニオン性ポリマーは、アニオン性 基を有するポリマーの主鎖が架橋している構造を有す る。アニオン性基は、無機微粒子の分散状態を維持する 機能を有する。架橋構造は、ポリマーに皮膜形成能を付 与して、高屈折率層および中屈折率層を強化する機能を 有する。ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン(飽 和炭化水素)、ポリエーテルであることが好ましい。層 の塗布と同時または塗布後に、重合反応によってポリマ ーを形成すれば、層の塗布前にこれらのモノマーを有効 に機能させることができる。ポリマーの重合反応は、光 重合反応または熱重合反応を用いることができる。光重 合反応が好ましい。光重合反応によりポリマーを形成す る場合、光源として低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、 超高圧水銀ランプ、ケミカルランプあるいはメタルハラ イドランプを用いることができる。照射効率が良好な高 圧水銀ランプの使用が、最も好ましい。他の層のバイン ダーも同様のものが用いられる。高屈折率層、中屈折率 層およびそれらの塗布液には、前述した成分以外に、重 合禁止剤、レベリング剤、増粘剤、着色防止剤、紫外線 吸収剤、シランカップリング剤、帯電防止剤や接着付与 剤を添加してもよい。

の厚さは、50乃至400nmであることが好ましく、50乃至200nmであることがさらに好ましい。低屈 折率層は、3乃至50体積%の空隙率を有することが好ましく、5乃至35体積%の空隙率を有することがさらに好ましい。低屈折率層の空隙は、微粒子を用いて微粒子間または微粒子内のミクロボイドとして形成することができる。微粒子の平均粒径は、0.5乃至200mmであることが好ましく、1乃至100nmであることがおより好ましく、3乃至70nmであることがさらに好ましく、5乃至40nmの範囲であることがさらに好ましく、5乃至40nmの範囲であることが最も好ましい。微粒子の粒径は、なるべく均一(単分散)であることが好ましい。微粒子としては、無機微粒子(例えば、SiO1、MgF1からなる微粒子)あるいは有機微粒子(例えば、含フッ素ポリマー微粒子)を用いる。

【0118】粒子間のミクロボイドは、微粒子を少なく とも2個以上積み重ねることにより形成することができ る。空隙率を増加させると、低屈折率層の屈折率が低下 する。微粒子を積み重ねてミクロボイドを形成すると、 微粒子の粒径を調整することで、粒子間ミクロボイドの 大きさも適度の(光を散乱せず、低屈折率層の強度に問 題が生じない) 値に容易に調節できる。さらに、微粒子 の粒径を均一にすることで、粒子間ミクロボイドの大き さも均一である光学的に均一な低屈折率層を得ることが できる。これにより、低屈折率層は微視的にはミクロボ イド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には 均一な膜にすることができる。粒子間ミクロボイドは、 微粒子およびポリマーによって低屈折率層内で閉じてい ることが好ましい。低屈折率層は、5乃至50重量%の 量のポリマーを含むことが好ましい。ポリマーは、微粒 子を接着し、空隙を含む低屈折率層の構造を維持する機 能を有する。ポリマーの使用量は、空隙を充填すること なく低屈折率層の強度を維持できるように調整する。ポ リマーの量は、低屈折率層の全量の10乃至30重量% であることが好ましい。

. . .

ジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ (メタ) ア クリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アク リレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレ ート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレ ート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレ ート、ペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレー ト、1,2,3-シクロヘキサンテトラメタクリレー ト、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリ アクリレート)、ビニルベンゼンおよびその誘導体 (例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸 -2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニル シクロヘキサノン)、ビニルスルホン (例、ジビニルス ルホン)、アクリルアミド (例、メチレンビスアクリル アミド) およびメタクリルアミドが含まれる。ポリエー テルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化 合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

【0120】二以上のエチレン性不飽和基を有するモノ マーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応によ り、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。 架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ 基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カ ルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロー ル基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン 酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、 エーテル化メチロール、エステルおよびウレタンも、架 **橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブ** ロックイソシアナート基のように、分解反応の結果とし て架橋性を示す官能基を用いてもよい。なお、架橋基 は、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応 性を示すものであってもよい。モノマーの重合反応およ び架橋反応に使用する重合開始剤は、熱重合開始剤より も、光重合開始剤の方が好ましい。光重合開始剤の例に は、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン 類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノ ン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、 2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合 物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類 がある。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキ シアセトフェノン、p - ジメチルアセトフェノン、1 -ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシ クロヘキシルフェニルケトン、2-メチルー4-メチル チオー2ーモルフォリノプロピオフェノンおよび2ーベ ンジルー2ージメチルアミノー1ー(4ーモルフォリノ フェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例に は、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエー テルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれ る。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2, 4 ージクロロベンゾフェノン、4,4 ージクロロベンゾ

フェノンおよび p ークロロベンゾフェノンが含まれる。

ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチ ルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれ る。

【0121】バインダーとして使用するポリマーは、低 屈折率層の塗布液にモノマーを添加し、低屈折率層の塗 布と同時または塗布後に重合反応(必要ならばさらに架 橋反応) により形成することが好ましい。低屈折率層の **塗布液に、少量のポリマー(例、ポリピニルアルコー**。 ル、ポリオキシエチレン、ポリメチルメタクリレート、 10 ポリメチルアクリレート、ジアセチルセルロース、トリ アセチルセルロース、ニトロセルロース、ポリエステ ル、アルキド樹脂)を添加してもよい。

【0122】 (反射防止フイルム) 反射防止フイルムに は、以上述べた以外の層を設けてもよい。例えば、透明 支持体の上には、染料含有層に加えて、下塗り層、ハー ドコート層、接着層、シールド層、滑り層あるいは帯電 防止層を設けてもよい。シールド層は、電磁波や赤外線 を遮蔽するために設けられる。反射防止フイルムは、外 光を散乱させるアンチグレア機能を有していてもよい。 20 アンチグレア機能は、反射防止フイルムの表面に凹凸を 形成することにより得られる。低屈折率層の上にオーバ ーコート層を設けてもよい。オーバーコート層は、含フ ッ素化合物を含むことが好ましい。反射防止フイルムの ヘイズは、3乃至30%であることが好ましく、5乃至 20%であることがさらに好ましく、7乃至20%であ ることが最も好ましい。反射防止フイルムは、液晶表示 装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル (PD P) 、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (EL D) や陰極管表示装置 (CRT) のような画像表示装置 に適用する。反射防止フイルムの透明支持体側を画像表 示装置の画像表示面に接着する。本発明の反射防止フイ ルムは、プラズマディスプレイパネル (PDP) の反射 防止フィルターとして使用すると、特に顕著な効果が得 られる。

#### [0123]

## 【実施例】〔実施例1〕

(透明支持体の作成) 厚さが90μmの透明ポリエチレ ンテレフタレートフイルムの両面をコロナ放電処理し た。フイルムの両面上に、硬膜助剤と塗布助剤とを添加 したスチレンーブタジェンコポリマーラテックスを塗布 し、厚さが $0.15\mu$ mの第1下塗り層を設けた。第1下塗り層の上に、硬膜助剤と塗布助剤とを添加したアク リル系ラテックス (HA16、日本アクリル (株) 製) を塗布し、厚さが約0.1μmの第2下塗り層を設け

【0124】(染料含有層の形成)メチルエチルケトン に、5重量%のジペンタエリスルトールヘキサアクリレ 一卜、0.5重量%の光重合開始剤(イルガキュア90 7、チバガイギー社製)、0.2重量%の光増感剤(カ 50 ヤキュアーDETX、日本化薬 (株) 製)、0.2 重量



*56* 

%の可視光吸収染料(化合物4)、0.4重量%の可視光吸収染料(化合物5)を溶解した。得られた溶液をワイヤーバーを用いて、透明支持体の一方の側の第2下塗り層の上に、乾燥膜厚が8μmとなるように塗布した。乾燥後、100℃に加熱して12/Wcmの高圧水銀灯を用いて1分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷して、染料含有層を形成した。得られたフイルムの吸収は、488nmと580nmとにピークを有し、ピーク吸光度はそれぞれ、0.4と0.5で、半値幅はそ

れぞれ、35 nm、30 nmであった。

【0125】(二酸化チタン分散物の調製) 二酸化チタン (一次粒子重量平均粒径:50nm、屈折率2.70)30重量部、下記のアニオン性モノマー(1)3重量部、下記のアニオン性モノマー(2)3重量部、およびメチルエチルケトン64重量部を、サンドグラインダーにより分散し、二酸化チタン分散物を調製した。

[0126]

【化74】

アニオン性モノマー(1)

[0127]

10 【化75】

アニオン性モノマー(2)

CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>3</sub>
CO-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O
HO-P=O
CO-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O

20

СН₂≕Сं-СН₃

【0128】(高屈折率層用塗布液の調製)上記の二酸化チタン分散物151gに、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート30g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)1.68g、光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.56g、メチルエチルケトン483gおよびシクロヘキサノン1834gを添加し、室温で30分間攪拌し、1μmのポリプロピレンフィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。

【0129】(高屈折率層の形成)染料含有層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、120℃で乾燥後、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ(乾燥膜厚)が80nmの高屈折率層を形成した。

【0130】(低屈折率層用塗布液の調製)ジペンタエリスリトールへキサアクリレート26g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)1.0gおよび光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.5gをイソプロピルアルコール4296gに溶解した後、表面をシランカップリング剤で処理したコロイダルシリカの30重量%メタノール分散物478gを加え、室温で30分間攪拌した後、1μmのポリプロピレンフィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0131】 (低屈折率層の形成) 塗布液を高屈折率層 の上にワイヤーバーを用いて厚さ95nmに塗布し、1 20℃で乾燥後、紫外線を照射し架橋させた。その後室 温まで放冷して低屈折率層を形成した。このようにして、反射防止フイルムを作成した。得られた反射防止フイルムの平均反射率は0.4%であった。反射防止フイルムの透明支持体側をプラズマディスプレイ (3原色発光波長450nm、530nm、610nm)のディスプレイ表面に貼り付けたところ、表示のコントラストは10:1から14:1に改善された。

【0132】 [実施例2] 実施例1において染料含有層中に、さらに0.1重量%の赤外光吸収染料(化合物例112)と0.1重量%の赤外光吸収染料(化合物例114)を添加した以外は実施例2と同様の反射防止フイルムを作成した。このフィルターの反射率は0.4%であった。この反射防止フイルムをプラズマディスプレイの上にはりつけたところ表示のコントラストは10:1から14:1に改善された。また、プラズマディスプレイに貼りつけてリモコンの動作性をテストしたところ、実施例1のフィルターでは100回中15回起こった誤作動が、実施例2のフィルターでは全くなかった。

【0133】 [実施例3] 実施例2において、透明支持体として、ポリエチレンテレフタレートの代わりにガラス板を用いた以外は全く同様にして反射防止フイルムを作成したところ、実施例2と同様の結果が得られた。

【0134】 [比較例1] 実施例1で作成した染料含有層の上に、真空蒸着法を用いてフッ化マグネシウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、フッ化マグネシウムの順に光学膜厚が λ / 4の条件を満たすように積層した。このフイルムと実施例1のフイルムをクロスカット法にてテ

ープ剥離テストしたところ、実施例1のフイルムは100回中剥離ゼロであったのに対し、比較例1のフイルムは100枚中3枚に剥離個所がみられた。

# 【0135】 [実施例4]

(染料含有層の形成) アセトン49.3 gに、可視光吸収染料 (化合物 56) 0.23 g、ジペンタエリスリトールへキサアクリレート30 g、光重合開始剤 (イルガキュア907、チバガイギー社製) 1.50 gおよび光増感剤 (カヤキュアーDETX、日本化薬 (株) 製) 0.50 gを添加し、室温で30分間攪拌し、1  $\mu$  mのポリプロピレンフィルターで濾過して、染料含有層用塗布液を調製した。得られた溶液を、実施例1で作成した透明支持体の第2下塗り層の上に、バーコーターで塗布し、120℃で乾燥後、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ(乾燥膜厚)が7.0  $\mu$  mの染料含有層を形成した。得られたフイルムの吸収は、574 n mにピークを有し、ピーク吸光度は0.7 で、半値幅は60 n m であった。

【0136】(高屈折率層の形成)メチルエチルケトン1921gとの混合溶媒に、実施例1で調製した二酸化チタン分散物134g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールへキサアクリレートの混合物(DPHA、日本化薬(株)製)52g、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)3.0gおよび光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)1.0gを加え、室温で30分間攪拌し、1μmのポリプロピレンフィルターで濾過して、高屈折率層用塗布液を調製した。染料含有層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、120℃で乾燥後、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ(乾燥膜厚)が80nmの高屈折率層を形成した。

【0137】(低屈折率層用塗布液の調製) 反応性フッ素ポリマー (JN-7219、日本合成ゴム (株) 製) 2.50 gに t-ブタノール1.3 g を加え、室温で10 分間攪拌した後、 $1\mu$  mのポリプロピレンフィルターで濾過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0138】(低屈折率層の形成) 塗布液を高屈折率層の上にバーコーターを用いて乾燥膜厚が95nmとなるように塗布し、120℃で30分間乾燥して層を硬化させ、低屈折率層を形成した。このようにして、反射防止フイルムを作成した。得られた反射防止フイルムの平均反射率は0.4%であった。反射防止フイルムの表面の水の接触角は102度で、指紋が付いても簡単に拭き取ることができた。透明支持体側をプラズマディスプレイ(3原色発光波長450nm、530nm、610nm)のディスプレイ表面に貼り付けたところ、表示のコントラストは10:1から14:1に改善された。

## 【0139】 [実施例5]

(中屈折率層用塗布液の調製) 実施例1で調製した二酸 50

化チタン分散物に、ジベンタエリスリトールへキサアクリレート、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)、光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)およびメチルエチルケトンを添加した。添加量は、中屈折率層の屈折率が1.72となるように調節した。

【0140】(中屈折率層の形成)実施例1で作成した 染料含有層の上に、中屈折率層用塗布液をバーコーター で塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このよう 10 にして、厚さ(乾燥膜厚)が75nmの中屈折率層を形成した。

【0141】(高屈折率層用塗布液の調製)実施例1で 調製した二酸化チタン分散物に、ジペンタエリスリトー ルヘキサアクリレート(DPHA、日本化薬(株) 製)、光重合開始剤(イルガキュア907、チバガイギー社製)、光増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬 (株)製)およびメチルエチルケトンを添加した。添加 量は、高屈折率層の屈折率が2.20となるように調節した。

【0142】(高屈折率層の形成)上記中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をバーコーターで塗布し、紫外線を照射して層を硬化させた。このようにして、厚さ(乾燥膜厚)が80nmの高屈折率層を形成した。

【0143】(低屈折率層の形成)実施例1と同様に、 高屈折率層の上に厚さ80nmの低屈折率層を設け、反 射防止フイルムを作成した。得られた反射防止フイルム の反射率は0.4%であった。この反射防止フイルムを プラズマディスプレイの上にはりつけたところ、表示の コントラストは10:1から14:1に改善された。

【0144】 [実施例6] 実施例1の反射防止膜の作成において、染料含有層に赤外光吸収染料および可視光吸収染料を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして反射防止膜を作成した。なお、赤外光吸収染料および可視光吸収染料を添加しなかった層は、ハードコート層として機能する。メチルエチルケトンに、5重量%のポリビニルブチラール(デンカブチラール2000L、電気化学工業(株)製)、0.2重量%の可視光吸収染料

(化合物56) および0.4 重量%の赤外光吸収染料 (化合物114) を溶解し、染料含有層塗布液を調製した。染料含有層塗布液を、ハードコート層(染料含有層 から染料を除去した層)が設けられていない側の第2下塗り層の上に、乾燥膜厚が8μmとなるように塗布し、120℃で5分間乾燥して染料含有(バック)層を形成した。得られたフイルムの吸収は、488nmと580nmにピークを有し、ピーク吸光度はそれぞれ0.4と0.5で、半値幅はそれぞれ35nmと30nmであった。反射防止フイルムの染料含有(バック)層側をプラズマディスプレイの上にはりつけたところ、表示のコントラストは10:1から14:1に改善された。

[0145]

【発明の効果】本発明によれば、自発光型のディスプレイパネルにおいてコントラスト劣化を抑えることができる。また、強度が高い反射防止フイルムを、低コストで製造することができる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】染料含有層を透明支持体と低屈折率層との間に 設けた反射防止フイルムの主な層構成を示す断面模式図 である。

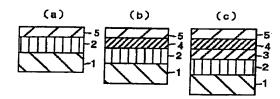
【図2】染料含有層を低屈折率層とは反対側の透明支持

体の面に設けた反射防止フイルムの主な層構成を示す断 面模式図である。

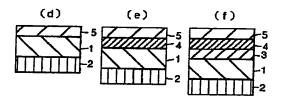
#### ・【符号の説明】

- 1 透明支持体
- 2 染料含有層
- 3 中屈折率層
- 4 高屈折率層
- 5 低屈折率層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. C1. 7

識別記号

H01J 11/02

FΙ

G 0 2 B 1/10

テーマコード(参考)

Z